

⑤1

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl.:

C 01 f, 11/46

B 01 d, 53/14

DEUTSCHES



PATENTAMT

⑤2

Deutsche Kl.:

12 m, 11/46

12 e, 3/03

⑩

⑪

Offenlegungsschrift 2153 098

⑪

Aktenzeichen: P 21 53 098.3

⑫

Anmeldetag: 25. Oktober 1971

⑬

Offenlegungstag: 27. April 1972

Ausstellungspriorität: —

⑭

Unionspriorität

⑮

Datum: 26. Oktober 1970

⑯

Land: Japan

⑰

Aktenzeichen: 94125-70

⑱

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Gips aus Schwefeldioxid enthaltenden Abgasen

⑲

Zusatz zu: —

⑳

Ausscheidung aus: —

㉑

Anmelder: Kureha Kagaku Kogyo K. K., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG:

Jung, E., Dipl.-Chem. Dr. phil.; Vossius, V., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;
Schirdewahn, J., Dipl.-Phys. Dr. rer. nat.; Patentanwälte,
8000 München

㉒

Als Erfinder benannt: Morita, Tomijiro; Funabashi, Isao; Sugai, Masayoshi;
Iwaki, Fukushima (Japan)

ORIGINAL INSPECTED

DI 2153098

DIPL.-CHEM. DR. ELISABETH JUNG
DIPL.-CHEM. DR. VOLKER VOSSIUS
DIPL.-PHYS. DR. JURGEN SCHIRDEWAHN
PATENTANWÄLTE

8 MÜNCHEN 23, 25. OKT. 1971
CLEMENSSTRASSE 30
TELEFON 345067
TELEGRAMM-ADRESSE: INVENT/MÜNCHEN
TELEX 5-20 000 2153098

u.Z.: G 546 C (J/kä)
Case 7167

KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA,
Tokyo, Japan

" Verfahren zur Herstellung von Gips aus Schwefeldioxid ent-
haltenden Abgasen "

Priorität: 26. Oktober 1970, Japan, Nr. 94 125/1970

Die Erfindung betrifft ein verbessertes und in wirtschaftlicher Weise durchzuführendes Verfahren zur Herstellung von Gips aus Schwefeldioxid enthaltenden Abgasen, wobei diese Abgase mit einer Alkalisulfitlösung kontaktiert werden.

Man hat bereits grosse Anstrengungen unternommen um die in den verschiedensten Industrieanlagen und Fabriken anfallenden Abgase zu behandeln, beispielsweise die in Heizkraftwerken entstehenden heissen Abgase. Eine solche Behandlung ist nicht nur im Hinblick auf eine Verringerung der Luftverseuchung erforderlich, was eines der schwerwiegendsten Probleme in der ganzen Welt ist, sondern auch deshalb, um die in solchen Abgasen enthaltenen Stoffe noch nutzbringend als Rohstoffe für die chemische Industrie einzusetzen. Da jedoch die aus Industrieanlagen und Fabriken erhaltenen Abgase nur eine sehr geringe Konzentration an Schwefeldioxid enthalten und ausserdem die zu behandelnde Menge an Abgas riesig gross ist, konnte die Entschwefelung derartiger Abgase

209818/1031

BAD ORIGINAL

immer noch nicht in befriedigender Weise gelöst werden und dieses bedeutsame technische Problem ist immer noch Gegenstand vielfältiger Untersuchungen und Entwicklungsarbeiten.

Es sind zwei verschiedene Arbeitsweisen bekannt, um das in Abgasen enthaltene Schwefeldioxid in Gips zu überführen. Bei der einen Arbeitsweise lässt man Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat mit dem Schwefeldioxid unter Bildung von Calciumsulfit reagieren, welches anschliessend oxydiert wird. Gemäss der zweiten Arbeitsweise wird Calciumcarbonat in Pulverform in dem Abgas dispergiert und reagiert dort direkt mit dem im Abgas gleichfalls vorhandenen Sauerstoff unter Bildung von Gips.

Diese beiden bekannten Arbeitsweisen zeigen jedoch bestimmte Schwierigkeiten bei der Durchführung in der Praxis. Bei der Verwendung von Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat muss man nämlich mit einer Aufschlammung arbeiten, wodurch sich die Gefahr einer Verstopfung in der verwendeten Absorptionsanlage ergibt. Falls man jedoch Calciumcarbonat direkt in Pulverform in dem Abgas dispergiert, besteht auch hier die Gefahr einer Blockierung des Abgasschornsteins und ausserdem ist es nicht leicht, den gebildeten Gips aus den Abgasen abzutrennen.

Insbesondere eine Verstopfung der Absorptionsvorrichtung tritt in der Praxis häufiger auf und lässt sich nur unter Vorsichtsmaßnahmen vermeiden.

Aufgabe der Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Gips aus Schwefeldioxid enthaltenden Abgasen zur Verfügung zu stellen, bei dem die vorstehend erwähnten Schwierigkeiten

rigkeiten und Nachteile nicht auftreten.

Das erfindungsgemässe Verfahren zur Herstellung von Gips aus Schwefeldioxid enthaltenden Abgasen ist dadurch gekennzeichnet, dass man die bis auf eine Temperatur von etwa 150 bis 180°C abgekühlten Gase

- a) in einer ersten Verfahrensstufe von Staubeilchen so weit als möglich befreit und gleichzeitig auf einen Feuchtigkeitsgehalt von 15 bis 60 Prozent bei einer Temperatur von etwa 80 bis 95°C einstellt,
- b) dieses konditionierte Gas mit einer wässrigen Alkalisulfitlösung kontaktiert,
- c) die beladene, saures Alkalisulfit enthaltende und gleichzeitig aufkonzentrierte Lösung mit Calciumcarbonat oder Calciumhydroxid umsetzt,
- d) die gebildeten Calciumsulfitkristalle abtrennt und mit Wasser auswäscht,
- e) eine die Calciumsulfitfalle enthaltende Aufschlammung mit einer geringen Luftmenge oxydiert und
- f) aus der wässrigen Aufschlammung den gebildeten Gips abtrennt.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform wird die in der Verfahrensstufe d) abgetrennte wässrige Alkalisulfitlösung im Kreislauf in die Absorptionsstufe b) zurückgeführt.

Weiterhin wird gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung die in der Verfahrensstufe f) abgetrennte wässrige Phase zur Herstellung der die Calciumsulfitkristalle enthaltenden Aufschlammung verwendet.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird anhand des in der Zeichnung dargestellten Fliessdiagramms erläutert.

Um ein wirtschaftlich gut durchführbares Verfahren zur Herstellung von Gips aus Abgasen realisieren zu können, müssen die folgenden Gesichtspunkte vor allem beachtet werden:

- 1) Die Absorptionsanlage darf auf keinen Fall verstopft oder blockiert werden;
- 2) die für die Durchführung des Verfahrens erforderliche Wassermenge muss wohl ausgewogen sein und
- 3) die Reinheit des erhaltenen Gipses und die Kristallstruktur desselben muss den üblichen Qualitätsanforderungen entsprechen.

Um den vorstehenden Bedingungen zu genügen, wird im erfindungsgemässen Verfahren für die Absorption des Schwefeldioxids kein Calciumhydroxid oder Calciumcarbonat verwendet, sondern statt dessen arbeitet man mit einer wässrigen Alkalisulfitlösung, welche anschliessend mit Calciumcarbonat oder Calciumhydroxid weiter umgesetzt wird.

Gemäss dem Verfahrensschema des Fliessdiagramms werden die Abgase zunächst in eine Vorkammer der Absorptionsanlage A eingespeist, in welcher der Staub abgeschieden und der Feuchtigkeitsgehalt des Abgases entsprechend eingestellt wird. In dieser Vorkammer 1 wird das Abgas mit Wasser gewaschen, welches über eine Pumpe 3 im Kreislauf geführt wird, und dabei werden Russteilchen und andere Feinstoffe aus dem Gas abgeschieden und gleichzeitig die Temperatur des Abgases bis auf einen Wert im Bereich von 80 bis 95°C herabgesetzt, sowie die relative Feuchtigkeit auf

- 1 - 5

einen Wert im Bereich von 15 bis 60 Prozent eingestellt. Eine Temperatur von unterhalb 80°C ist nicht günstig, weil dann die Feuchtigkeitsverdampfung in dem eigentlichen Absorptionsabschnitt 2 der Absorptionsanlage A relativ gering ist. Andererseits darf die Temperatur des Abgases auch nicht über 95°C liegen, weil sich sonst das in dem Abgas enthaltene Schwefeldioxid nur schlecht durch die Alkalisulfitlösung auswaschen lässt. Ausserdem ist die Staubabscheidung bei einem relativen Feuchtigkeitsgehalt unterhalb 15 Prozent nicht sehr wirksam und ein Feuchtigkeitsgehalt oberhalb von 60 Prozent muss deshalb vermieden werden, weil sonst die Konzentration der Alkalisulfitlösung zu stark herabgesetzt wird.

Das so von Staubteilchen befreite und konditionierte Abgas wird anschliessend in den eigentlichen Absorptionsabschnitt 2 der Anlage eingespeist, der mit Füllkörpern angefüllt ist. In diesem Absorptionsabschnitt 2 wird das in dem Abgas enthaltene Schwefeldioxid mit einer etwa 20prozentigen wässrigen Lösung eines Alkalisulfits kontaktiert, beispielsweise einer wässrigen Lösung von Natriumsulfit oder Kaliumsulfit, welche über die Kreislaufpumpe 4 und eine Zufuhrpumpe 8 in den oberen Teil des Absorptionsabschnittes eingespeist wird. Das in dem Abgas enthaltene Schwefeldioxid wird durch diesen Gas-Flüssigkeitskontakt als saures Alkalisulfit ausgewaschen und in chemischer Form gebunden. Gleichzeitig wird die Alkalisulfitlösung durch die Berührung mit dem heissen Abgas aufkonzentriert. Sie gelangt dann über die Förderpumpe 5 in einen Zersetzungsreaktor 6, wobei die Konzentration an saurem Alkalisulfit etwa 8 Prozent und die Konzentration an neutralem Alkalisulfit etwa 15 Prozent beträgt.

BAD ORIGINAL

- 4 -
6

In diesem Zersetzungsreaktor wird die beladene Alkalisulfitlösung mit einer Calciumcarbonat oder Calciumhydroxid enthaltenden Aufschlammung umgesetzt, welche in einem Reaktor 9 hergestellt und über Pumpe 10 mit einer Temperatur von etwa 50 bis 90°C in den Zersetzungsreaktor 6 eingespeist wird. Falls für diese Umsetzung Calciumcarbonat verwendet wird, muss eine Möglichkeit vorgesehen werden, um das freigesetzte Kohlendioxid aus dem Reaktor 6 zu entfernen oder einem anderen Verfahren zuzuführen, in welchem dieses Kohlendioxid als Rohstoff eingesetzt werden kann.

Die in dem Zersetzungsreaktor 6 entstandene Mischung aus Calciumsulfitkristallen und Alkalisulfitlösung wird dann in einem weiteren Reaktor 7 aufgetrennt und die Calciumsulfitkristalle werden dort ausgewaschen. Die abgetrennte Alkalisulfitlösung wird zusammen mit Waschflüssigkeit, die über die Leitung 7a zugeführt worden ist, mittels der Förderpumpe 8 wieder in den Absorptionsabschnitt 2 der Absorptionsanlage A zurückgeführt. Die ausgewaschenen Calciumsulfitkristalle werden in einen weiteren Reaktor 11 eingespeist, in welchem eine etwa 5prozentige Aufschlammung von Calciumsulfit hergestellt wird. Diese Aufschlammung wird dann über Förderpumpe 12 in den Oxydationsturm 13 eingespeist. Die Aufschlammung durchströmt diesen Oxydationsturm 13 von oben nach unten und gleichzeitig wird von unten über Leitung 13a Luft eingeblasen, welche dann mit der entgegenströmenden Aufschlammung unter Bildung von Gips reagiert.

Die Gipsaufschlammung wird in eine Trennanlage 14 eingespeist und dort werden die Gipskristalle abgeschieden, während die abfiltrierte Flüssigkeit über Förderpumpe 15 in den Reaktor 11 zu-

- 7 -

rückgeführt wird, in welchem die zu oxydierende Calciumsulfit-aufschlammung hergestellt wird. Das erfindungsgemässe Verfahren bietet den wesentlichen Vorteil, dass in der Absorptionsanlage A keinerlei Verstopfung eintreten kann, dass ausserdem sowohl die Alkalisulfitlauge als auch das zusätzlich benötigte Wasser im Kreislauf in die verschiedenen Verfahrensstufen zurückgeführt werden können und dass ausserdem die benötigte Wassermenge gut ausgewogen ist. Daher ermöglicht es das erfindungsgemässe Verfahren in einfacher und wirtschaftlicher Weise, den Schwefeldioxidgehalt von Abgasen für die Gipsherstellung auszunutzen.

Ausführungsbeispiel

Ein Abgas mit einer Temperatur von 170°C , welches 0,15 Volumenprozent Schwefeldioxid, 10 Volumenprozent Kohlendioxid, 4 Volumenprozent Sauerstoff und 15 Volumenprozent Feuchtigkeit enthält, wird mit einem Durchsatz von $250 \text{ Nm}^3/\text{Std.}$ in eine Absorptionsanlage eingespeist. Das Abgas wird zunächst mittels umlaufenden Wassers (80 Liter/Std.) in einer Vorkammer von Staubeilchen befreit und gleichzeitig wird die relative Feuchtigkeit in dieser Vorkammer so eingestellt, dass sie 32 Prozent bei einer Gastemperatur von 90°C beträgt. Der in dem Abgas enthaltene Staub wird in einer Menge von etwa 60 Prozent abgetrennt.

Das so konditionierte Abgas wird anschliessend in den eigentlichen Absorptionsabschnitt der Anlage eingespeist, wo es mit 47 kg/Std. einer auf 60°C gehaltenen Absorptionsflüssigkeit kontaktiert wird, welche 18 Gewichtsprozent Natriumsulfit enthält und am Kopf des Absorptionsabschnittes durch eine Dispergiervorrichtung in dem aufströmenden Abgas fein verteilt wird.

Gleichzeitig mit der Absorption des Schwefeldioxids in dieser Alkalisulfitlösung erfolgt eine Verdampfung von Feuchtigkeit aus dem Abgas in einer Menge von 7,2 kg/Std.. Durch diese Absorptionsbehandlung werden je Stunde 41 kg einer beladenen Lösung erhalten, welche 8 Gewichtsprozent saures Natriumsulfit und 15 Gewichtsprozent Natriumsulfit enthält. Das am Kopf der Absorptionsanlage abgezogene Abgas hat eine Temperatur von 60°C, ist praktisch mit Feuchtigkeit gesättigt und zeigt nur noch eine Schwefeldioxidkonzentration von 0,0083 Volumenprozent. Der ursprüngliche Schwefeldioxidgehalt des Abgases ist also praktisch um 94,6 Prozent verringert worden.

Die beladene Alkalisulfitlösung wird dann in einen Zersetzungsreaktor eingespeist und dort mit einer 20gewichtsprozentigen Aufschlämmung von Calciumhydroxid bei einer Temperatur von 80°C unter ständigem Rühren umgesetzt, wobei das Molverhältnis von saurem Natriumsulfit zu Calciumhydroxid 2,2 : 1 beträgt. Auf diese Weise werden 2,4 kg Calciumsulfit gebildet.

Diese Reaktionsmischung wird dann in eine Trennvorrichtung überführt, wo die Lösung von den Calciumsulfitkristallen abgetrennt und die Kristalle mit einer äquivalenten Wassermenge ausgewaschen werden und das Waschwasser abfiltriert wird. Die abfiltrierte Flüssigkeit besteht aus einer 17,2 Gewichtsprozent Natriumsulfit enthaltenden Lösung, welche mittels einer Förderpumpe in den Absorptionsabschnitt zurückgeführt wird und wo diese Lösung nach Verdampfen von 7,2 kg/Stunde Wasser erneut zum Kontaktieren des Schwefeldioxid enthaltenden Abgases eingesetzt wird.

BAD ORIGINAL

209818/1031

Die ausgewaschenen Calciumsulfitkristalle werden in einen weiteren Reaktor überführt, in dem unter Wasserzusatz eine 5gewichtsprozentige Aufschlammung hergestellt wird. Diese Aufschlammung wird mit einer entsprechenden Förderpumpe in den Kopf des Oxydationsturms eingespeist, in den gleichzeitig am Boden Luft mit einem Durchsatz von $2 \text{ Nm}^3/\text{Std.}$ über eine Düse eingeblasen wird, so dass die Oxydationsreaktion bei einer Temperatur von 80°C abläuft. Die oxydierte Aufschlammung wird am Boden des Turmes abgezogen und einer Trennanlage zugeführt, in der Calciumsulfatdihydrat in einer Menge von $2,7 \text{ kg/Std.}$ in trockener Form anfällt. Dieser Gips zeigt gut ausgebildete planare Kristalle und der Reinheitsgrad beträgt 98,4 Prozent.

Die hierbei erhaltene Wassermenge wird im Kreislauf zurückgeführt, um die zu oxydierende Calciumsulfitaufschlammung herzustellen.

BAD ORIGINAL

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Gips aus Schwefeldioxid enthaltenden Abgasen, dadurch gekennzeichnet, dass man die bis auf eine Temperatur von etwa 150 bis 180°C abgekühlten Gase

- a) in einer ersten Verfahrensstufe von Staubteilchen soweit als möglich befreit und gleichzeitig auf einen relativen Feuchtigkeitsgehalt von 15 bis 60 Prozent bei einer Temperatur von etwa 80 bis 95°C einstellt,
- b) dieses konditionierte Gas mit einer wässrigen Alkalisulfitlösung kontaktiert,
- c) die beladene, saures Alkalisulfit enthaltende und gleichzeitig aufkonzentrierte Lösung mit Calciumcarbonat oder Calciumhydroxid umsetzt,
- d) die gebildeten Calciumsulfitkristalle abtrennt und mit Wasser auswäscht,
- e) eine die Calciumsulfitkristalle enthaltende Aufschlämmung mit einer geringen Luftmenge oxydiert und
- f) aus der wässrigen Aufschlämmung den gebildeten Gips abtrennt.

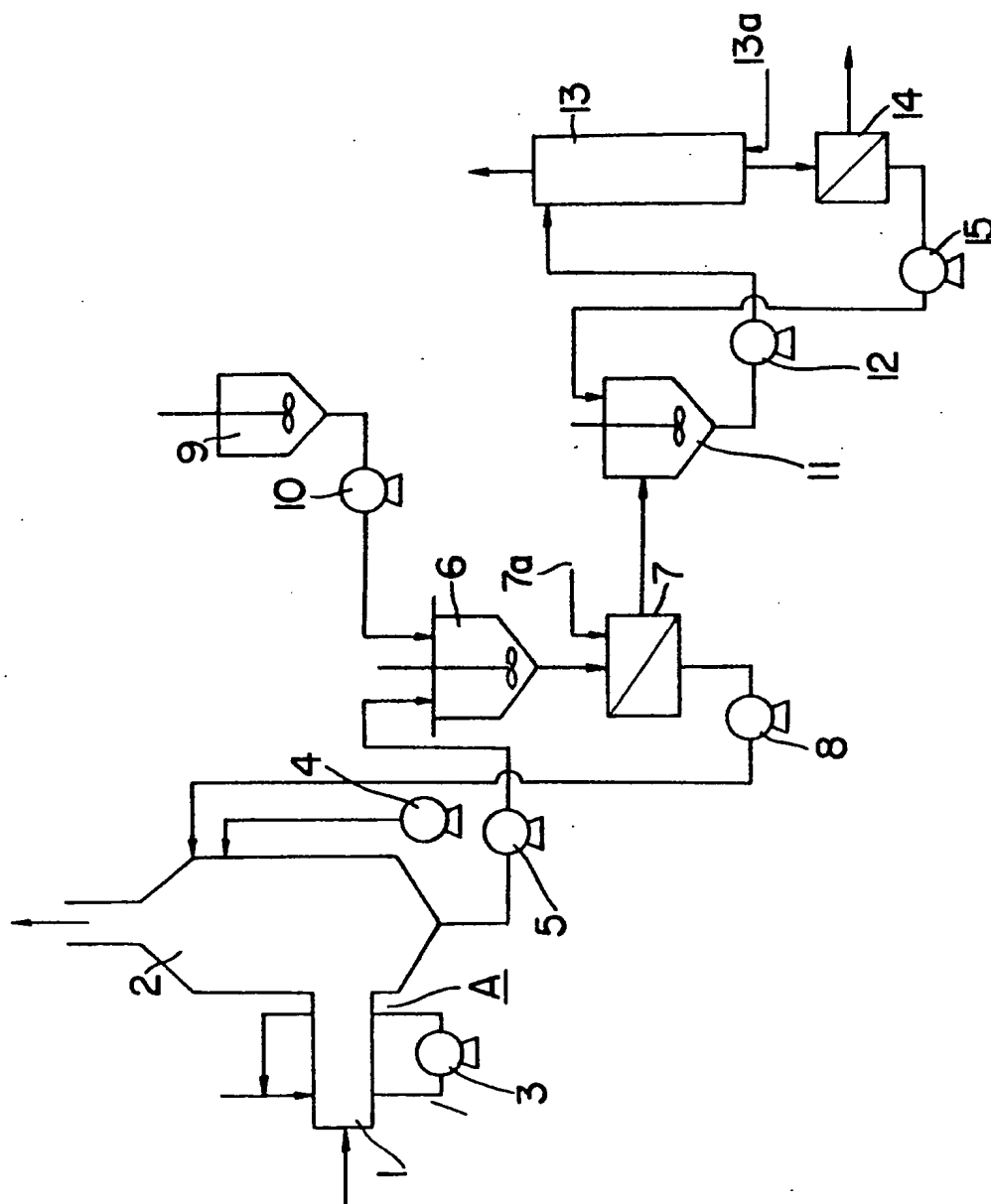
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Verfahrensstufe d) abgetrennte wässrige Alkalisulfitlösung im Kreislauf in die Absorptionsstufe b) zurückgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass die in der Verfahrensstufe f) abgetrennte wässrige Phase zur Herstellung der die Calciumsulfitkristalle enthaltenden Aufschlämmung verwendet wird.

EAD ORIGINAL

2153098

-11-



209818/1031